

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-034557
(43)Date of publication of application : 02.02.2000

(51)Int.Cl. C23C 14/06
B32B 17/06

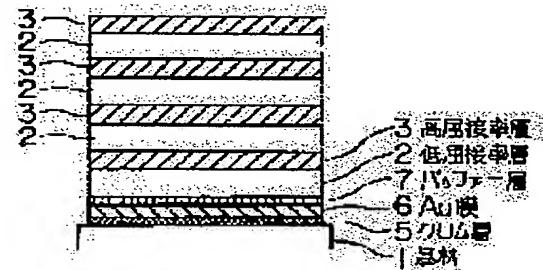
(21)Application number : 10-201475 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
(22)Date of filing : 16.07.1998 (72)Inventor : KONISHI KAZUMASA

(54) REFLECTION ENHANCING FILM FOR NEAR INFRARED RAYS AND PRODUCTION OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the reflection enhancing film for a reflective mirror for near infrared rays, which exhibits a high reflectivity with a small number of coating layers and has a sufficiently high adhesion strength and environmental durability and to provide its production method.

SOLUTION: The reflection enhancing film for near infrared rays is comprised of a substrate 1 composed of Cu, Si, DK-7 glass or a silica glass, a Au film layer which is applied through Cr, Ti or Ni layer 5 on the substrate 1, a buffer layer 7 which is applied on the Au film layer and composed of ZnSe or ZnS and alternately laminated layers on the buffer layer, which layers are constituted of a layer 2 having a low reflectivity and comprising any of YF₃, YbF₃ or DyF₃ and a layer 3 having a high reflectivity and comprising ZnSe or ZnS.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection].

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-34557

(P2000-34557A)

(43)公開日 平成12年2月2日 (2000.2.2)

(51)Int.Cl.

C 23 C 14/06
B 32 B 17/06

識別記号

F I

C 23 C 14/06
B 32 B 17/06

テマコード(参考)
N 4 F 1 0 0
4 K 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-201475

(22)出願日

平成10年7月16日 (1998.7.16)

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 小西 一昌

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74)代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外2名)

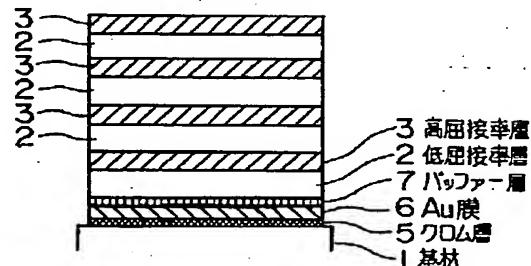
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 近赤外線用増反射膜および製造方法

(57)【要約】

【課題】 少ないコーティング層数で高い反射率が得られ、しかも十分な膜付着強度と耐環境性を備えた近赤外線用反射鏡の増反射膜およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 Cu、Si、BK-7ガラス又は石英ガラスからなる基材の表面にCr、Ti又はNi層を介してAu膜をコートした基板上にZnSe又はZnSよりなるバッファー層を設け、その上にYF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種よりなる低屈折率層とZnSe又はZnSよりなる高屈折率層とを交互に形成させることを特徴とする近赤外線用増反射膜、およびその製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 Cu、Si、BK-7ガラス又は石英ガラスからなる基材の表面にCr、Ti又はNi層を介してAu膜をコートした基板上にZnSe又はZnSよりなるバッファー層を設け、その上にYF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種よりなる低屈折率層とZnSe又はZnSよりなる高屈折率層とを交互に形成させることを特徴とする近赤外線用増反射膜。

【請求項2】 前記低屈折率層と高屈折率層の層数がそれぞれ3～4層であることを特徴とする請求項1に記載の近赤外線用増反射膜。

【請求項3】 Cu、Si、BK-7ガラス又は石英ガラスからなる基材の表面にCr、Ti又はNi層を介してAu膜をコートした基板を120～180℃に加熱し、該温度範囲に保持しながらZnSe又はZnSを蒸着させてバッファー層を形成し、さらに前記温度範囲に維持しながらYF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種とZnSe又はZnSとを交互に蒸着させ、YF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種よりなる低屈折率層とZnSe又はZnSよりなる高屈折率層とを交互に形成させることを特徴とする近赤外線用増反射膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は近赤外線用反射鏡の増反射膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 発振波長1.06μmのYAGレーザ用反射鏡などの近赤外線用反射鏡は、BK-7ガラス（商品名：硼珪クラウンガラス）や石英ガラスなどの基材の表面に、必要によりAu膜をコートした基板（反射鏡の部材）上に、誘電体の多層膜（高屈折率材料の膜と低屈折率材料の膜とを交互に積層した増反射コーティング膜）をコーティングすることにより反射率を高めた構造となっている。増反射コーティング膜は散乱損失および吸収損失をできるだけ少なくする必要があり、低屈折率材料としてはSiO₂が、高屈折率材料としてはTiO₂、Ta₂O₅又はHfO₂などが用いられている。従来の近赤外線用反射鏡の膜構造の1例を図2に示すが、BK-7ガラスや石英ガラスからなる基材1の表面にTiO₂、Ta₂O₅又はHfO₂などの高屈折率材料の膜からなる高屈折率層3と、SiO₂などの低屈折率材料の膜からなる低屈折率層2とが交互に1.5層以上積層された構造となっており、反射率は99.0%以上となっている。増反射膜はそれぞれの膜の界面での反射を利用して反射率を高めている。従って界面が多いほど（膜の層数が多いほど）高反射率となる。また、界面での反射の大小は膜材料の屈折率の差で決まり、その差が大きいほど反射率は大きくなる。従来多用されている低屈折率膜材料であるSiO₂の屈折率は1.5、高屈折率膜

材料であるTiO₂、Ta₂O₅およびHfO₂の屈折率はそれぞれ2.2、2.1および1.9であり、9.0%以上の反射率を得るためにには15層以上、9.5%以上の反射率を達成するためには21層以上が必要とされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来技術においては散乱損失および吸収損失の点では満足できるものの、膜の層数を多くする必要があり、製造上問題がある。本発明者は低屈折率材としてSiO₂よりも屈折率の小さいYF₃やYbF₃を用いた、透過部材又は反射部材からなる基材の表面に低屈折率材および高屈折率材からなるコーティング膜を形成させた赤外線用光学部品を開発し、提案している（特開平7-331412号公報）。この公報には、AuをコートしたSi又はCu基板上に、低屈折率材であるYF₃やYbF₃の膜と、高屈折率材であるZnSe又はZnSの膜とを交互に積層した増反射膜も開示されている。しかしながら、AuをコートしたSi又はCu基板上に前記YF₃やYbF₃のコーティング膜を形成させた場合、膜の付着強度が低いという問題があった。本発明はこのような従来技術の実状に鑑み、少ない層数で高い反射率が得られ、しかも十分な膜付着強度と耐環境性を備えた近赤外線用反射鏡の増反射膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は（1）Cu、Si、BK-7ガラス又は石英ガラスからなる基材の表面にCr、Ti又はNi層を介してAu膜をコートした基板上にZnSe又はZnSよりなるバッファー層を設け、その上にYF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種よりなる低屈折率層とZnSe又はZnSよりなる高屈折率層とを交互に形成させてなることを特徴とする近赤外線用増反射膜、（2）前記低屈折率層と高屈折率層の層数がそれぞれ3～4層であることを特徴とする前記（1）の近赤外線用増反射膜、および（3）Cu、Si、BK-7ガラス又は石英ガラスからなる基材の表面にCr、Ti又はNi層を介してAu膜をコートした基板を120～180℃に加熱し、該温度範囲に保持しながらZnSe又はZnSを蒸着させてバッファー層を形成し、さらに前記温度範囲に維持しながらYF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種とZnSe又はZnSとを交互に蒸着させ、YF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種よりなる低屈折率層とZnSe又はZnSよりなる高屈折率層とを交互に形成させることを特徴とする近赤外線用増反射膜の製造方法である。

【0005】

【発明の実施の態様】 本発明の近赤外線用増反射膜はCu、Si、BK-7ガラス又は石英ガラスからなる基材の表面にAu膜の付着力を向上させるためのCr、Ti

又はN i層を介してAu膜をコーティングしたものを基板とし、この上にYF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種よりなる低屈折率層とZnSe又はZnSよりなる高屈折率層とを交互に形成させて反射率を向上させている。さらに本発明の近赤外線用増反射膜においては、前記低屈折率層と高屈折率層とが交互に形成された増反射コーティング膜と前記基板との間に、厚さ60～80nmのZnSe又はZnSよりなるバッファー層が設けられている点が最大の特徴である。このバッファー層を設けることにより、基板と増反射コーティング膜との付着力が向上する。通常、バッファー層を設けると光学的特性（反射率）が低下するが、本発明においては、バッファー層の材料としてZnSe又はZnSを使用し、上記のような厚み範囲とすることにより光学的特性の低下を抑え、付着力を向上させている。バッファー層の厚みが上記範囲を外れるとバッファー層としての効果が小さくなり、膜が剥離しやすくなる。

【0006】低屈折率膜材料であるYF₃、YbF₃およびDyF₃の屈折率はいずれも1.38であり、高屈折率膜材料であるZnSeおよびZnSの屈折率はそれぞれ2.5および2.3である。そのため従来使用されている低屈折率膜材料であるSiO₂と高屈折率膜材料であるTiO₂、Ta₂O₅又はHfO₂との組み合わせの場合に比較して屈折率差が大きいので、少ない層数の増反射コーティング膜で高反射率を得られ、低屈折率層と高屈折率層がそれぞれ3層の合計6層で99.0%以上、それぞれ4層の合計8層とすることで99.5%以上の高反射率を得ることができる。各低屈折率層及び高屈折率層の厚みは対象とする近赤外線の波長及び入射角によって異なるが、波長λ、膜材料の屈折率がnで光が垂直に入射する場合には、それぞれの層の厚みがほぼλ/(4·n)となるようになる。例えば、波長1062nmのYAGレーザーで、レーザ光線の入射角が45°であり、低屈折率膜材料としてYbF₃、高屈折率膜材料としてZnSeを使用する場合、低屈折率層及び高屈折率層の厚みはそれぞれ209nm及び111nmとすればよい。

【0007】本発明の近赤外線用増反射膜の膜構造の1例を図1に示す。この例ではCu、Si、BK-7ガラス又は石英ガラスからなる基材1の表面にCr層5を介してAu膜6をコートした基板上に、ZnSe又はZnSのバッファー層7を設け、その上にYF₃、YbF₃又はDyF₃からなる低屈折率層2とZnSe又はZnSからなる高屈折率層3とが交互に各4層、合計8層積層された構造となっている。

【0008】本発明の近赤外線用増反射膜は例えば次のようにして製造することができる。Cu、Si、BK-7ガラス又は石英ガラスからなる基材の表面にCr、T

i又はNi層を介してAu膜をコートした基板を、図3に示す構成の真空蒸着装置の真空チャンバー1内に入れ、高真空に排気しヒータ12により120～180°Cに加熱し、同温度範囲に保持しながらZnSe又はZnSを蒸着させて厚さ60～80nmのバッファー層を形成させる。このバッファー層の上に、さらに前記温度範囲に維持しながら低屈折率膜材料であるYF₃、YbF₃又はDyF₃のいずれか1種と高屈折率膜材料であるZnSe又はZnSとを交互に蒸着させ、低屈折率層と高屈折率層とを交互に形成させる。各膜材料は電子ビーム蒸発源（EB蒸発源）14から基板13に蒸着される。図3中の15はシャッターである。真空蒸着の際の基板温度が120°C未満では膜の付着強度が十分でなく、また180°Cを超えると付着強度が低下するほか、膜の表面に荒れが発生する。

【0009】本発明の近赤外線用増反射膜は波長850～2500nmの近赤外線に対し高い反射率を示し、膜の付着性及び耐環境性に優れた増反射膜であり、YAGレーザ用反射鏡の増反射膜などの用途に有用なものである。

【0010】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

（実施例1）Cuの表面にCr層を介してAu膜をコートした基板の表面に、表1に示す膜構成のバッファー層と低屈折率層および高屈折率層を形成させた試料を作製した。また、比較のためバッファー層を設けない試料を作製した。得られた近赤外線用増反射膜の試料1～15について反射率及び付着強度の測定と外観観察を行った。なお、バッファー層の厚みは62nm、各低屈折率層（YbF₃、YF₃又はDyF₃）の厚みは209nm、高屈折率層の厚みはZnSeは111nm、ZnSは114nmとした。蒸着時の基板温度および測定、観察結果を表1に示す。表1において、反射率は分光光度計により波長1.06μmの近赤外線の反射率を測定し、付着強度はセロハンテープを貼り付けてゆっくりと剥がすテープテストにより、膜剥離が発生しないものを○、膜剥離が発生したものを×とした。外観は目視により表面が鏡面状態であるものを○、表面がざらついて白色に見えるものを×とした。また、水を張った超音波洗浄機に入れて超音波を作用させる耐環境性（耐水性）試験を行い、10分間の処理で変化のないものを○、膜の表面が白く荒れるか、あるいは剥離したものを×とした。さらに、得られた本発明の試料（No. 1、5、9、13、14、15）について反射スペクトル（入射角45°）を測定した結果を図4～図9に示す。

【0011】

【表1】

表1 作製膜の構成及び試験結果

試料 No.	膜構成		基板温度 (°C)	反射率 (%)	外観	付着強度	耐環境性
	バッファー層	低屈折率層／高屈折率層					
1	ZnSe	(YbF ₃ / ZnSe) × 3	160	99.2	○	○	○
2	ZnSe	(YbF ₃ / ZnSe) × 3	100	99.0	○	×	×
3	ZnSe	(YbF ₃ / ZnSe) × 3	200	95.6	× (表面荒れ)	×	×
4	—	(YbF ₃ / ZnSe) × 3	160	99.2	○	×	○
5	ZnS	(YbF ₃ / ZnS) × 3	160	99.0	○	○	○
6	ZnS	(YbF ₃ / ZnS) × 3	100	98.7	○	×	×
7	ZnS	(YbF ₃ / ZnS) × 3	200	90.3	× (表面荒れ)	×	×
8	—	(YbF ₃ / ZnS) × 3	160	99.0	○	×	○
9	ZnSe	(YbF ₃ / ZnSe) × 4	160	99.7	○	○	○
10	ZnSe	(YbF ₃ / ZnSe) × 4	100	99.5	○	×	×
11	ZnSe	(YbF ₃ / ZnSe) × 4	200	87.2	× (表面荒れ)	×	×
12	—	(YbF ₃ / ZnSe) × 4	160	99.7	○	×	○
13	ZnSe	(YF ₃ / ZnSe) × 4	160	99.7	○	○	○
14	ZnSe	(DyF ₃ / ZnSe) × 4	160	99.7	○	○	○
15	ZnS	(YbF ₃ / ZnS) × 4	160	99.6	○	○	○

【0012】表1の結果から、低屈折率層および高屈折率層をそれぞれ3層としたものでは、低屈折率層および高屈折率層からなる増反射コーティング膜と基板との間にバッファー層を設け、基板温度160°Cでコーティング膜の蒸着を行った試料No. 1および5は反射率が99.0%以上で外観、付着強度、耐環境性(耐水性)ともに良好な結果を示した。しかしながら、同様にバッファー層を設けたものであっても、蒸着の際の基板温度が100°Cと低い試料No. 2および6では反射率が99.0%以上で外観も良好であったが、付着強度が低く、耐環境性が悪くなり、蒸着の際の基板温度が200°Cと高い試料No. 3および7では反射率および付着強度が低下し、外観及び耐環境性も悪くなっていることがわかる。また、バッファー層を設けなかった試料No. 4および8では、基板温度が160°Cであっても良好な付着強度が得られないことがわかる。

【0013】また、低屈折率層および高屈折率層をそれぞれ4層としたものでは、バッファー層を設け、基板温度160°Cでコーティング膜の蒸着を行った試料No. 9、13、14及び15は反射率が99.5%以上で外観、付着強度、耐環境性ともに良好な結果を示した。しかしながら、同様にバッファー層を設けたものであっても、蒸着の際の基板温度が100°Cと低い試料No. 10では反射率が99.5%以上で外観も良好であったが、付着強度が低く、耐環境性が悪化し、蒸着の際の基板温度が200°Cと高い試料No. 11では反射率および付着強度が低下し、外観及び耐環境性も悪くなっていることがわかる。また、バッファー層を設けなかった試料No. 12では、基板温度が160°Cであっても良好な付着強度は得られなかった。

【0014】(実施例2) 実施例1で得た試料9と従来品(石英ガラス基板にSiO₂ / TiO₂ の膜組成で層数は20層、反射率99.5%以上)を使用して耐光強

度試験を行った。試験はYAGレーザ光(波長1062nm)をレンズで集光し、集光位置に試料をセットしてレーザ光を1秒間照射し、損傷の有無を目視及び顕微鏡で観察することによって行った。レーザ光照射位置でのビーム径は1~1.4mm(梢円)、入射角は45°とした。最大出力である1.5kWのレーザ光を照射(照射されるエネルギー密度は135kW/cm²)した結果、試料9及び従来品ともに損傷は発生しなかった。通常の使用条件で照射されるレーザ光のエネルギー密度は最大でも数kW/cm²であることから、本発明に係る増反射膜は十分な耐光性を有していることがわかる。

【0015】

【発明の効果】本発明の近赤外線用増反射膜は層数が少なく製造が容易で、しかも高い反射率を有しており、さらに膜の付着力が高く耐環境性に優れたものである。また、本発明の製造方法によれば前記近赤外線用増反射膜を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の近赤外線用増反射膜の膜構造の1例を示す断面図。

【図2】従来技術による近赤外線用増反射膜の膜構造の1例を示す断面図。

【図3】本発明の近赤外線用増反射膜を製造するための真空蒸着装置の構成を模式的に示す図。

【図4】実施例1で作製した試料1の反射スペクトルを示す図。

【図5】実施例1で作製した試料5の反射スペクトルを示す図。

【図6】実施例1で作製した試料9の反射スペクトルを示す図。

【図7】実施例1で作製した試料13の反射スペクトルを示す図。

【図8】実施例1で作製した試料14の反射スペクトル。

を示す図。

【図9】実施例1で作製した試料15の反射スペクトルを示す図。

【符号の説明】

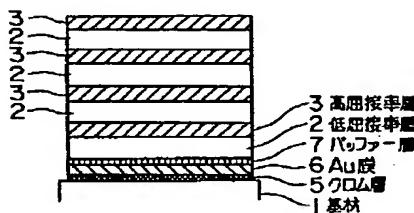
1 基材 2 低屈折率層 3 高屈折率層 5

クロム層

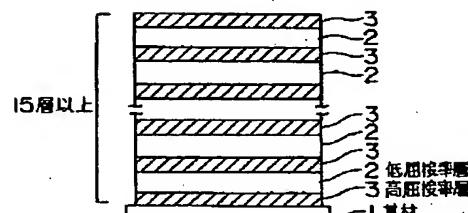
6 Au層 7 バッファー層 11 真空チャンバ

12 ヒータ 13 基板 14 EB蒸着源
15 シャッター

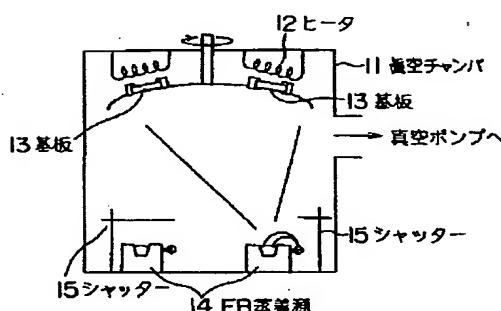
【図1】



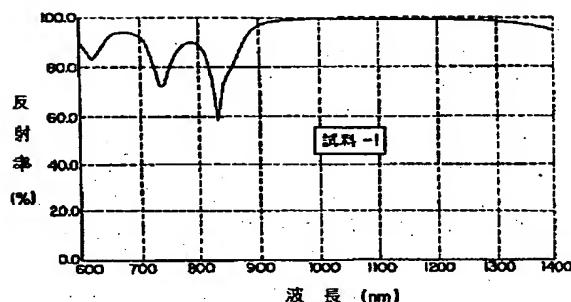
【図2】



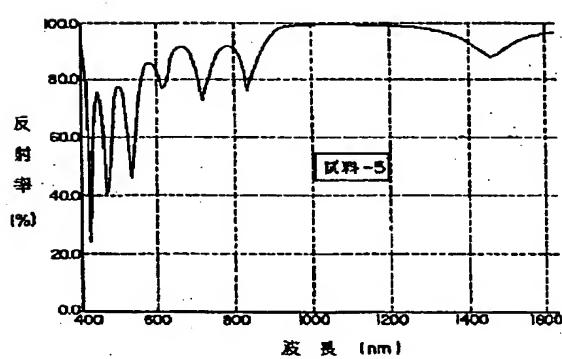
【図3】



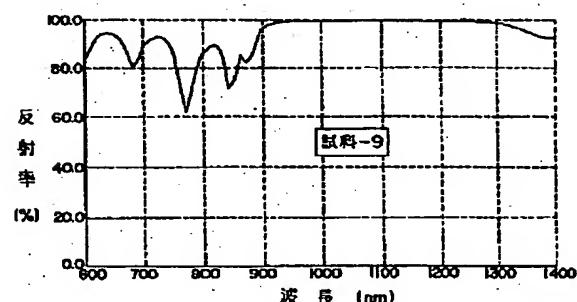
【図4】



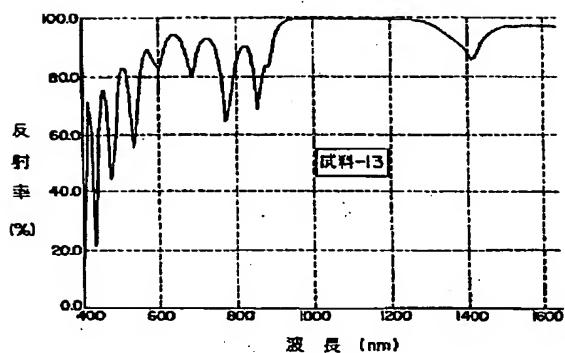
【図5】



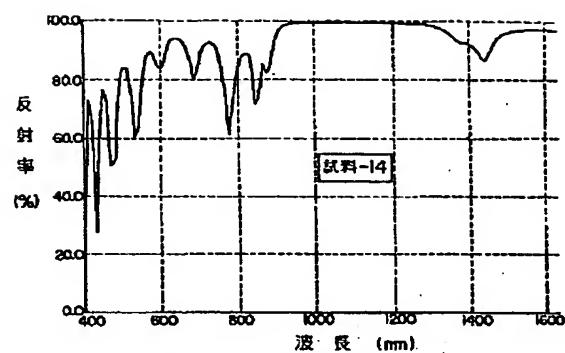
【図6】



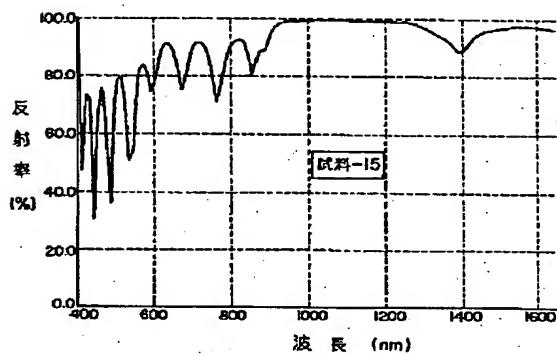
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

F ターム(参考) .4F100 AA02D AA02E AA05E AA09D
 AA09E AB11A AB12B AB13B
 AB16B AB17A AB25C AG00A
 AT00A BA05 BA07 BA10A
 BA10E BA13 BA44 EG002
 EH112 EH66D EH662 EJ422
 JD10 JK06 JK11D JL00
 JM02C JN06 JN18E
 4K029 AA02 AA09 BA05 BA07 BA12
 BA17 BA41 BA42 BA51 BB02
 BC07 BD09 CA01 DB03 DB05
 DB21 EA08 JA02